

## 역삼투압을 이용한 전착도료 정제공정폐수처리에 관한 연구

김진성

경상북도 보건환경연구원  
(1997년 12월 30일 접수, 1998년 3월 18일 채택)

### A Study on the Treatment of Wastewater from Ion Removal Process for Purifying Electrocoat Paint in the Bath by Use of Reverse Osmosis

Jin-Sung Kim

Institute of Health and Environment, Kyung Sang Buk-Do, Provincial Government, 1449-1, San Kyok-Dong, Buk-Ku, Teagu 702-702, Korea

(Received December 30, 1997, Accepted March 18, 1998)

**요 약 :** 알루미늄 전착공정중 도료정제장치에서 발생하는 도료계 폐수 ( $COD_{Mn}$  1,500~2,000 ppm)를 역삼투압을 이용하여 농축수는 전착조로 보내 재사용하고 반면 투과수는 세정수로 사용할 목적으로 시스템을 설계하여 현장 설치하였다. 역삼투압시스템은 폴리아미드 재질의 나선형 모듈 (직경 102 mm×길이 1,016 mm) 3개를 직렬로 연결하고 시스템회복율 30%, 운전압력 11.5 kg/cm<sup>2</sup>, 그리고 실온에서 3일 주기로 발생하는 폐수량 20 m<sup>3</sup>을 회분식 조업으로 처리하였다. 원폐수를 42시간 연속가동하여 5배까지 농축하는 실험기간중 거의 일정한 투과flux 390 l/m<sup>2</sup>-hr을 유지하였고 그 투과수질이  $COD_{Mn}$  300 ppm으로 나타났다. 이는 도료정제장치의 잔존 도료성분을 회수하기 위해 사용되는 순수대신 세정수로 사용하기에 적합하였다. 그리고,  $COD_{Mn}$ 제거율은  $83\pm 5\%$ 이었으며, 각 용제성분별 제거율은 feed 농도의 증가에 따라 감소하였는데 5배 농축시 ethyl cellusolve, butyl cellusolve 그리고 n-butanol은 각각 79, 87 그리고 70%로 나타났다.

**Abstract :** To treat effectively EDIR (electrodeposition ion removal) wastewater in terms of  $COD_{Mn}$  1,500~2,000 ppm generated from aluminum painting process, a RO (reverse osmosis) process was designed and installed to recover and reuse the concentrated solvent sent back to the electrocodeposition tank while the permeate reused as rinse water. A RO system in which three polyamide-spiral wound modules (102 $\phi$ ×1,016L mm) connected in series had been running to treat 20 m<sup>3</sup> in waste volume in 3 days batch operation at the condition of system recovery of 30 %, applied pressure 11.5 kg/cm<sup>2</sup> and room temperature. During 42 hours continuous operation leading to 5-fold decrease in waste volume, nearly constant permeation flux of 390 l/m<sup>2</sup>-hr was maintained and the permeate with average  $COD_{Mn}$  300 ppm was obtained which could be used for washing the remaining paint solution in ion-exchange tower instead of demineralized water. Also  $COD_{Mn}$  rejection as a function of running time was observed to be in the range of 78~87 % and the observed solvent rejections for ethyl cellusolve, butyl cellusolve and n-butanol were 79 %, 87 % and 70 %, respectively.

# 1. 서론

전착 도장 공정에 있어 도료 정제 장치(EDIR)와 수질 공정에서 배출되는 도료계 폐수는 다량의 도료용제, 안료, 수지를 포함하고 있다. 이것을 그대로 배출하면 폐수처리에 대한 부하가 증대되고 도료 중의 유효성분의 손실이 된다.

본 연구는 알루미늄 전착공정에서 발생하고 있는 ED 폐수의 효율적처리를 위하여 무방류공정(zero discharge process) 개념을 도입하여 역삼투압(reverse ososis)기술을 현장에 적용하는데 있다.

본 R/O 설치 가동시 장점으로는 발생 폐수의 80% 이상을 IR 세척용으로 재사용이 가능하여 종말폐수장의 부하를 격감시킬 뿐만 아니라 동시에 유효성분의 회수 즉 페인트와 농축 용제를 ED 본 탱크에 반송시켜 다시 사용함으로써 원료 구입비 절감에 따른 경제적인 효과도 도모할 수 있다는 점이다.

# 2. 전착공정

## 2.1. 공정별 폐수 농도 및 발생량

알루미늄제품의 생산은 복잡한 다단계 공정을 거쳐서 이루어지고 있다. 알루미늄 billet를 열연, 압축성형, 절단, 열처리, 탈지, 수세, 예칭, 중화, 황산전해, 수세, coloring, 수세, 전착, 수세, 포장, 출하공정이다. 알루미늄생산중 폐수가 발생하는 주공정은 대부분 수세공정과 압축성형후의 다이세척공정이다. 참고로 알루미늄 billet를 하루 25 ton 처리하는 대구소재 N사 구미공장의 폐수발생량과 수질을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 전착공정에서 발생하는 폐수가 COD<sub>λIn</sub>가 1,000ppm 이상으로 여타 공정폐수 100 ppm 이하에 비하여 현저히 높은 것을 알 수 있다. 이를 표준화성오니법으로 처리하려면 BOD<sub>5</sub>의 농도가

**Table 1.** Wastewater Effluent and its Characteristics generated from Aluminum Processing based on the Treatment of Aluminum Billet 25 ton/day.

	Mold dice cleaning	Washing	Gas scrubbing	Electro-coating
Effluent [m <sup>3</sup> /day]	3	605	12	30
pH	8-11	3-4	3-4	11-12
COD <sub>λIn</sub> [ppm]	60	85	-	1,500
SS [ppm]	160	1,500	250	15

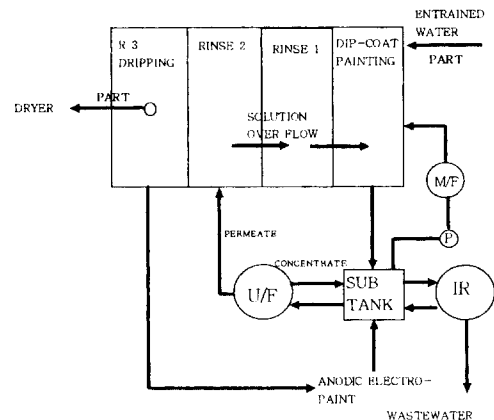
너무 높기 때문에 상시 배수의 일부와 혼합 즉 희석을 하여야만 미생물처리가 가능하며 이는 부지면적, 처리량, 동력비의 증가를 가져오게 된다.

본 연구는 전착공정에서 발생되고 있는 폐수를 기존의 생물학적처리가 아닌 막분리(membrane separation)를 현장에 설치 가동하는 것이다. 대상공정인 전착공정(dip-coat painting)은 전장하에서 이온화 된 페인트와 안료입자들이 금속표면에 부착되는 공정이다. 주로 자동차 차체나 가정용품의 도장에 적용된다. 부품들은 탈지(degreasing), 예칭, 전해, 수세(washing)의 공정을 거친 후 욕조에 담겨져 도장된다. 도장 이후 탈이온수로 린스, 공기 블로닝(air blowing), 건조 냉각한다.

본 연구 대상 전착공정은 Fig. 1에 나타내었다.

한외여과(ultrafiltration)장치와 린스조가 두개 그리고 욕조내 함유되어 있는 불순물 이온들을 제거하기 위하여 이온교환수지조가 설치되어 있다. 부품은 전착조에서 린스조 및 절세조로 거쳐 건조기로 들어간다. 한편 한외여과막을 통과한 투과액은 두번째 린스조로 반송되며 이는 부품과 반대 방향으로 월류(overflow)하여 본욕조로 이동된다. 그리고 회수된 고형분은 다시 본욕조로 들어가 재사용된다.

예전에는 사용한 세척수는 침전과 스러지제거로 처리되어 왔으나 이러한 재래적인 공정은 80년대 이후 거의 대부분이 한외여과로 대체되어 오고 있다. 이 공정은 아주 양호한 수질의 투과수를 생산하여 물 사용량을 감소시킬 뿐만 아니라 가장 중요한 것은 페인트 손실중 약 95%가 안정적으로 회수된다는 점이다. 더욱이 한외여과는 페인트 욕조에서 화학평형을 유지하는데 기여한다. 부품과 같이 혼입되는 낮은 분자량의



**Fig. 1.** Schematic diagram of dip-electrodeposition coating system.

불순물은 코팅품질을 떨어뜨리는데 이를 제거하면서도 한외여과막의 수명이 수년 이상으로 길다. Breslau 등[1]은 한외여과(ultrafiltration)의 중요한 적용처인 전착페인트회수에 대하여 연구하였으며 Koga 등[2]은 알루미늄 전착페인트 회수를 위하여 ALCLOSE RO로 명명한 시스템을 개발하였는데 DuPont사의 aromatic polyamide 막을 장착하여 농축액은 본욕조에 반송하여 다시 사용하고 투과액은 세정수로 사용함으로써 99%까지 회수하였다고 보고하였다.

본공정에서 발생하는 폐수의 양은 다음과 같다. 상기 Fig. 1에서 보는 바와 같이 전착도로 정제공정인 이온교환수지탑에서 발생된다. 도료정제공정에서 발생하는 양은 3일에 1회로 가동하는데 운전순서는 양이온, 음이온탐에 도료원액을 2시간 통액한 다음 이온교환수지에 남아 있는 잔여분을 순수로 세척하여 폐액조에 담는다. 이후 이온교환수지 재생을 암모니아수, 가성소다 그리고 염산을 투입하여 수행한다. 이 재생공정에서 발생하는 폐수의 양은 약 200톤이 되나 수질은 COD<sub>Mn</sub>가 50 ppm으로 상당히 양호하여 기존 폐수처리장의 생물학적 처리를 한다. 그러나 통액공정에서 발생하고 있는 폐수의 COD<sub>Mn</sub>는 1,000-3,000 ppm으로 평균 20톤이 발생되었다. 일반적으로 도료정제공정에서 발생하는 도료폐액의 농도는 통액후 도료회수를 위하여 펌프로 본욕조에 반송하는 경우 이온교환탐내에 남아있는 도료의 양은 이온교환수지의 부피당 약 100 cc/l이다. 본시스템은 음이온 1,300 l, 양이온 650 l로 합계 1,950 l로 충진되어 있으므로 이온수지에 부착된 잔유도료의 양은 200 l가 되리라 예상된다. 원액의 회석비는 폐수의 발생량이 약 20톤이므로 약 100배가 된다. 따라서 현재 조업조건인 원액의 고형분함량 즉 NV(Non-Volatile Content)가 10%이므로 도료폐액의

NV는 약 0.1%로 예상된다.

한편 도료폐액의 조성을 살펴보면 다음과 같다. 알루미늄에 적용되는 도장은 양극에 부착되는 음이온 페인트를 사용하고 있으며 다음 Table 2는 음이온 전착페인트 육조의 조성의 특징을 나타내었다[3].

본 생산공정에서 사용하는 백색 전착폐수의 조성은 Table 3에 그리고 본전착조와 린스조의 조성은 Table 4에 각각 나타내었다.

Fig. 1에 나타난 도료정제공정에서 발생하는 폐수의 유량과 회석비를 100배로 산정한 조성을 Table 5에 요약하였다. 이 폐수의 수질은 COD<sub>Mn</sub>이 1,000~3,000 ppm으로 나타났다.

Table 2. Characteristics of Anodic Electro-Paint Baths

Solids content	5-15% by weight
Pigment particle size	0.01-1 μm
Bath temperature	15-35 °C
pH value	6.5-9.5
Composition of paint bath:	
anionic resins (bonding agent)	
pigment ('coated' by anionic polymer particles)	
surfactants and emulsifier anions	
hydrogen and hydroxyl ions	
impurities : sulphate ions, chloride ions, ferrous ions, phosphate, calcium, zinc and carbonate ions	

Table 3. Composition of ED-2000 White Paint

Components	Concentration [wt. %]
Water-soluble amino-acryl resin	41-13
Ethyl cellusolve	25-30
Buthyl cellusolve	6-8
n-Butanol	10-12
Amine	0.5-1
TiO <sub>2</sub>	8-10

Table 4. Solution Compositions of Dipping and Rinse 1 and 2 Baths

Components	[unit: wt. %]		
	Dipping bath	Rinse 1 bath	Rinse 2 bath
Acryl melamine			
Ethyl cellusolve	10 ± 0.5	0.73 - 1.00	0.10 - 0.31
Buthyl cellusolve	4 ± 1	3.94 - 4.68	3.98 - 4.91
n-Butanol	1 ± 0.2	0.75 - 0.91	0.73 - 0.97
Amine	2 ± 0.1	1.71 - 1.75	1.69 - 1.79
TiO <sub>2</sub>	1.176		
Sulphate ions	20 ppm ↓	0	0

Table 5. Wastewater Effluent and its Concentration generating from Ion Removal Process for Purifying Paint

Effluent [m <sup>3</sup> /3 days]	20
Compositions [wt. %]	
Non-volatile	0.1
Ethyl cellusolve	0.04
Buthyl cellusolve	0.01
n-Butanol	0.02

## 2.2. R/O system 설계

본 시스템의 개요는 전착도장공정에 있어 Fig. 1에 나타낸 도료 정제공정에서 발생하는 도료계 폐수를 저류조에 함께 저장한다. 도료정제장치는 3일에 한번 가동하므로 3일을 주기로 일일 24시간 연속가동하여 회분식으로 역삼투압(R/O)장치를 설계하여 설치 가동하는데 있다. 폐수는 R/O막의 역할에 의해 도료수지, 안료, 고분자계 용제가 포함되지 않는 투과수를 생산하여 그 투과수를 EDIR 세정용수로 순수 대신 재이용한다.

잔여 투과수는 생물학적 폐수처리장으로 배출하지만 도료용제의 농도가 매우 적기 때문에 폐수처리의 유기물부하가 굉장히 감소한다. 한편 투과수가 분리되는 것에 의해 농축된 원액(농축액)은 전착조로 반송되어 농도조절하여 재이용한다. R/O 시스템을 중심으로 한 공정도를 Fig. 2에 나타내었다.

설계의 기본개념은 폐수원액의 고형분농도를 5배 이상으로 농축하기 위한 투과수의 유량을 계산하여 용제에 대한 배제율(rejection rate)이 좋은 막(membrane)을 선택하는 것이다. 그리고 투과수의 수질은 수지정제탑에서 도료회수용으로 현재 사용하고 있는 순수를 대체할 수 있도록 COD<sub>Mn</sub>가 300 ppm 정도로 유지하였으며 사용량 보다 과량의 투과수를 기존의 생물학적처리를 할 경우 그 부하를 줄이게 한다.

Gabris 등은 R/O 막에 의한 용질제거에 영향을 미치는 많은 인자들, 즉 용질의 종류, feed 농도, 물 회수율, pH, 온도, 가동압력, 그리고 막의 종류에 대해 조사하였다[4, 5].

본 역삼투압시스템을 설계하기 위하여 1993년식 FilmTec Reverse Osmosis System Analysis program (ROSA)를 사용하였다[6]. Feed의 조건 농도를 설정하면 그 Feed의 삼투압이 계산되고, 프로그램은 시스템의 첫번째 element의 성능을 계산한다. 이 element의 농축수가 직렬로 연결된 경우 두번째 element의 feed가 된다. 이런식으로 element-by-element로 계산이 진행된다. 한편 feed 압력이 설정되지 않으면 start routine은 원하는 투과수 유량과 농도를 얻기 위한 압력을 추정한다. 그 다음 위에서 설명한 바와 같이 element-by-element 계산이 수행된다. 결과적으로 얻은 투과수 유량이 허용 한계내에 도달하지 않으면 새로운 feed 압력이 계산되고 element-by-element 계산이 반복된다. 추정한 feed 압력이 너무 낮으면 element 내의 압력이 수용액의 삼투압 보다 낮게 되고 이는 투과수량이 음의 값을 갖게 된다. 만일 추정한 압력이 너무 높으면 농축수의 농도는 떨어지게 되며 그 계산은 수렴하지 않는다. 전체적으로 물질수지

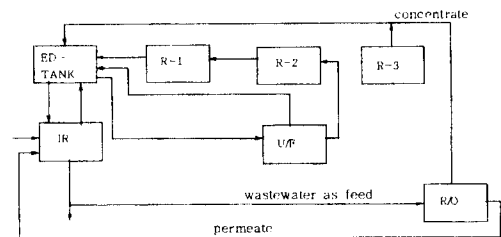


Fig. 2. Flow schematic of designed R/O process.

Table 6. Given Values for the Calculation of R/O System Analysis

Parameters	Values	Remarks
Osmotic pressure of feed [kg/cm <sup>2</sup> ]		By use of van't Hoff equation based on the concentration of EDIR wastewater at VCF = 5
initial	1.73	
final	8.65	
R/O inlet pressure [kg/cm <sup>2</sup> ]	15	
Flowrate [m <sup>3</sup> /hr]		Capacity = 20 m <sup>3</sup> /3 days×1.3
permeation	0.36	
System recovery, Y [%]		Y is the flowrate ratio of permeate to feed in the system
Module		
model no.	SW4040	
no. of modules	3	Product of FilmTec Co. in U.S.A.
array	series	
Temperature [°C]	20	

에서 5 % 이내로 될 때 계산이 중단된다. R/O 시스템의 성능은 feed water의 조성, feed 압력, 온도 그리고 회수율 (recovery)에 의해 영향을 받는다. 예를 들면 feed의 온도가 4℃ 떨어지면 투과수량은 약 10% 떨어지는 것으로 알려져 있다.

Blatt는 회분식 (batch type) 가동으로 막분리하여 유효성분을 농축하는 경우 가동시간 증가에 따른 농축수의 농도를 용질의 배제율과 부피농도인자 (volume concentration factor, VCF) 개념을 이용하여 계산하였다[7].

$$C = C_0(VCF)^\sigma$$

$$\sigma = 1 - P, P = C_P / C_R$$

$$VCF = V_0 / V_R = (\text{Initial feed volume}(V_0) / \text{Retentate volume}(V_R))$$

여기서  $C_0$ ,  $C_P$ ,  $C_R$ 는 각각 초기농도, 투과수농도, 농축수농도이고,  $\sigma$ 는 배제율(rejection ratio),  $P$ 는 투과확률 (permeation probability)이다. 그리고  $V_0$ 는 초기 feed 부피,  $V_R$ 는 농축부피를 나타낸다.

다음 Table 6은 ROSA 소프트웨어를 사용하여 예비 계산에 필요한 설계인자를 나타내었다.

VCF 즉 농축배수를 5배 까지 증가시켰을 경우 그 계산결과를 Table 7에 나타내었다.

물농도를 ppm 농도로의 환산은 같은 삼투압에 대응하도록 하였다.

Table 7. The Result of R/O System Analysis

[unit: ppm]

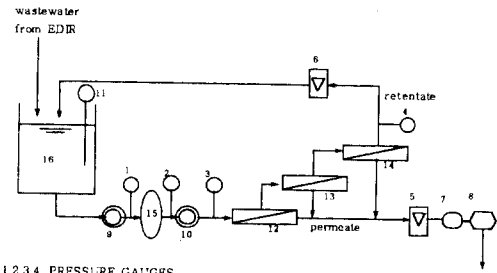
VCF [-]	Feed concentration	Permeate concentration	Retentate concentration
1	2,500	13	3,122
2	5,000	27	6,240
3	7,500	40	9,367
4	10,000	41	12,480
5	12,500	47	15,612

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1. R/O 실험장치 및 가동방법

Fig. 3은 역삼투압공정을 중심으로 한 폐수처리공정도와 남선알미늄사 구미공장에 설치된 설비이다.

R/O unit는 3개의 나선형 모듈로 직렬로 구성되어 있다. IR공정에서 발생하는 폐수를 저류조에 담아서 유기용제 및 고형분을 농축하고 투과수는 IR공정의



- 1.2.3.4. PRESSURE GAUGES
- 5.6. ROTAMETERS
- 7. THERMOMETER
- 8. CONDUCTIVITYMETER
- 9. FEED PUMP, 10 R/O BOOSTER PUMP
- 11. LEVEL CONTROLLER
- 12,13,14. R/O MODULES
- 15. PREFILTER (CATRIDGE TYPE)
- 16. FEED TANK

Fig. 3-1. Schematic diagram of experimental equipment.

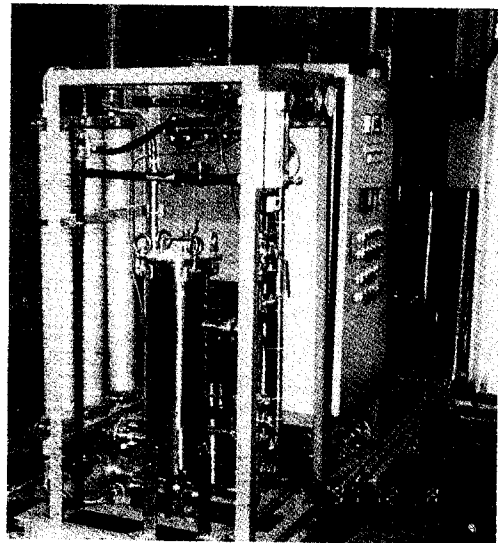


Fig. 3-2. Reverse Osmosis Facility at Gumi Plant of NamSun Aluminum Co.

세척수로 재사용하는데 적용된다. R/O의 전처리로 모듈 앞에 카트리지필터(5μm)가 설치되었다.

막 공정은 일반적으로 다음 세가지 운전방법으로 가동한다.

첫번째는 통상운전으로 폐액조가 기준 이상의 액면이 되고 투과액조가 1/3이하의 상태로 본 장치가 가동된다. 본장치가 가동하여 수시간 내지 30시간 동안 원료용액을 투과액으로 분리하면 폐액조의 액면이 한계수위에 도달하고 이때 농축액의 출구밸브를 열어서 농축액을 소량으로 전착조에 반송하면서 계속 운전을

하고 폐액조 최하수위에 달하면 자동 정지된다. 두번째는 R/O모듈의 성능이 저하(투과수 감소, 처리시간 증가)된 경우 세정액으로 장치내를 순환시켜 R/O모듈의 성능을 회복되도록 한다. 마지막으로 통상운전 종료후 R/O 모듈의 성능을 유지하기 위하여 장치내에 남은 농축액을 순수에 의해 폐액조로 압출하여 치환한다.

### 3.2. 실험방법

도료폐수의 원액농도와 최종농축농도에 대한 이론적인 삼투압을 계산하고 그 이상으로 걸여줄 압력을 R/O 출구측의 밸브를 조절하면서 투과수유량을 측정한다. 원하는 투과수유량 보다 적게 나타나면 R/O 입구측 압력을 막의 운전 허용압력 15 kg/cm<sup>2</sup>까지 높인다. 한편 농축공정의 운전은 폐액조에 수위 조절기(level controller)가 부착되어 있으며 HIGH 상태에서 폐수원액을 공급하여 가동을 시작한다. 이후 계속 투과수는 유출되면서 폐액조의 용액부피는 감소되고 최종수위가 LOW 위치에 도달하면 가동이 자동으로 정지된다. 가동하면서 일정한 시간간격으로 투과량을 측정한다.

R/O장비 가동으로 시간이 경과됨에 따라 폐액조의 농도가 농축되며 동시에 막의 선택성 투과(selective permeation)에 의하여 각각의 도료 폐수의 성분들의 배제율이 달라지게 된다. 농축액과 투과수의 농도는 공정시험법에 의거한 화학적산소요구량 즉 COD (chemical oxygen demand)를 망간법으로 측정하였다.

한편 용매의 성분별 배제율을 계산하기 위하여 농도는 GC (Gas Chromatography)로 분석하였다. 실험에 사용한 GC는 일본 SHIMAZU GC-17A이며 column은 DB-5를 사용하였다. 온도조건은 column 65°C, injection 200°C, 시료주입량은 약 1 µl, 그리고 detector의 온도는 250°C이다. 승온 프로그램은 약 1분간 65°C를 유지하고 그다음 분당 5°C 기율기로 상승시켜 200°C에 도달하게 한다. 200°C로 1분간 유지한 이후 냉각한다. 또한 사용하는 가스는 He (PREE 120), 수소, 공기이다. 미지액의 농도를 검량하기 위하여 기지액은 iso-propyl alcohol 40 g, n-butanol 10 g, triethanolamine 4 g, ethylcellusolve 33 g, buthylcellusolve 13 g을 섞어 전체 100 g을 만들고 그중 7 g을 취하여 순수를 넣어 100 g의 수용액으로 제조하여 사용하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1. 도료 폐수의 입자분포

린스2 공정과 I/R공정에서 나오는 폐수의 입자분포

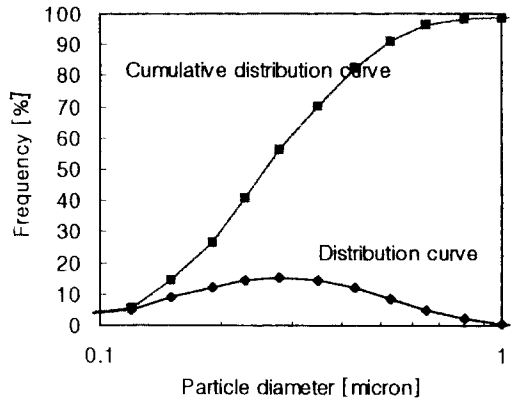


Fig. 4. Particle size distribution of EDIR wastewater.

를 Malvern Instrument사의 MASTERSIZER  $\chi$ 기기로 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 입자는 대부분이 0.1-1.0 µm의 범위에 걸쳐 있는 것으로 나타났다. 이 크기의 입자들은 전착도료의 안료인 이산화티타늄과 수용성 아미노 아크릴계 수지이다.

### 4.2. R/O 모듈의 분리성능

도료정제공정은 3일에 1회 가동으로 그중 통역단계에서 발생하고 있는 폐수의 COD<sub>λIn</sub>는 1,000-3,000 ppm을 나타내었으며 평균 20톤이 발생되었다. 그림 3의 실험장치중 FEED TANK에 폐수 20톤을 수위측정기로 계량하여 투입하였다. 실험조건과 투과유량 및 COD<sub>λIn</sub> 분석결과 등을 Table 8에 나타내었다.

운전조건은 R/O 출구측에 있는 밸브를 조절하여 R/O 입구측 압력을 11.5 kg/cm<sup>2</sup>으로 유지시키면서 농축이 진행됨에 따라 투과수 및 농축수의 유량을 측정하였다. Table 8에서 보는 바와 같이 투과수의 유량과 농축수의 유량은 거의 일정하게 나타났다. 첫 번째 run은 도료정제공정에서 발생하는 원폐수 20 m<sup>3</sup>을 가동한 것이고 이후 2시간 간격으로 회분식 농축을 계속하여 42시간 경과하여 최종 농축된 상태의 용액부피는 20 m<sup>3</sup>에서 3.9 m<sup>3</sup>으로 감소하였다.

Feed의 농도가 증가함에 막에 걸리는 삼투압의 증가하게 되므로 일정한 R/O 입구측 압력을 유지할 경우 투과수의 유량의 감소 및 투과수의 수질 변화를 가져오게 된다. 이를 확인하기 위하여 첫 번째 run의 최종 농축된 3.9 m<sup>3</sup>에 린스 2의 용액 2.5 m<sup>3</sup>을 혼합하여 농도가 높은 폐수 6.4 m<sup>3</sup>으로 만들어 두 번째 run 실험을 수행하였다. 10시간 동안 계속 농축하여 최종부피는

Table 8. Operating Condition and Data of Separation Performance of R/O Module at 11.5 kg/cm<sup>2</sup>

Run	No.	Time [hr]	Flowrate [l/min]		COD <sub>in</sub> [ppm]		Temp. [°C]
			Permeate	Concentrate	Permeate	Retentate in feed tank	
I	1	0	6.5	15.5	240	1,120	14.5
	2	2	6.5	15.3	234	1,200	15.5
	3	4	6.5	15.3	228	1,200	15.5
	4	6	6.5	15.7	224	1,440	16.1
	5	8	6.5	15.3	206	1,550	16.2
	6	10	6.5	15.3	220	1,720	15.0
	7	12	6.5	15.3	236	1,790	14.5
	8	14	6.5	15.0	204	1,920	16.3
	9	16	6.5	15.0	270	1,970	16.6
	10	18	6.5	15.7	282	2,060	17.0
	11	20	6.5	15.7	254	2,100	17.6
	12	22	6.5	15.7	268	2,140	17.5
	13	24	6.5	15.7	256	2,160	18.3
	14	26	6.5	15.7	282	2,180	18.4
	15	28	6.5	15.7	266	2,200	18.7
	16	30	6.5	15.7	328	2,350	18.9
	17	32	6.4	15.7	412	2,360	19.2
	18	34	6.4	15.7	350	2,720	19.4
	19	36	6.5	16.1	432	3,200	19.7
	20	38	6.5	15.7	530	3,310	20.1
	21	40	6.5	9.7	816	4,210	21.1
II	22	0	4.0	16.1	1,152	7,760	18.0
	23	2	3.9	16.1	1,768	9,840	19.2
	24	4	3.9	16.1	1,896	10,880	19.8
	25	6	3.9	16.1	2,012	13,720	19.7
	26	8	3.9	16.1	2,812	16,480	19.4

Remark) I : Continuous concentration of initial feed volume 20 m<sup>3</sup> to final retentate volume 3.9 m<sup>3</sup>

II : Continuous concentration of final concentrate (I) and rinse 2 solution (2.5 m<sup>3</sup>) to final volume 3.4 m<sup>3</sup>

3.4 m<sup>3</sup>이 되었다. 두 번째 run의 경우 투과수의 유량은 도료정제공정에서 발생하는 폐수를 농축하는 첫 번째 run 경우와 비교시 분당 6.5 l에서 3.9 l로 약 40% 감소하였다.

Fig. 5는 도료정제공정 폐수를 대상으로 가동시간에 따른 투과수와 feed조 농축수의 COD<sub>in</sub> 변화를 보여 주고 있다.

약 4배까지 농축시 투과수의 COD<sub>in</sub> 값은 200에서 300 ppm으로 상당히 양호하였고 그 이후 800 ppm대로 급상승하였다. 그리고 농축수의 COD<sub>in</sub>는 점진적으로

증가하여 42시간 경과한 최종 5.12배 농축시 4,210 ppm을 나타내었다. 이때 누적 평균 투과수의 COD<sub>in</sub> 값은 311 ppm으로 도료정제공정에 순수 대신 본 투과수의 사용이 가능하다. 5배 농축을 기준으로 할 때 회수 재사용 투과수의 양이 80%에 상응하므로 이는 3일에 약 16 m<sup>3</sup> 폐수처리량의 절감을 의미한다. 이는 3개의 도금공장에서 cellulose acetate와 FT30 막으로 도금약품을 회수하기 위하여 R/O 공정을 적용하였는데 약 80%의 물 회수시 투과수를 도금공정에 재사용이 적합하다고 보고한 Isamu의 연구와 일치하였다[8].

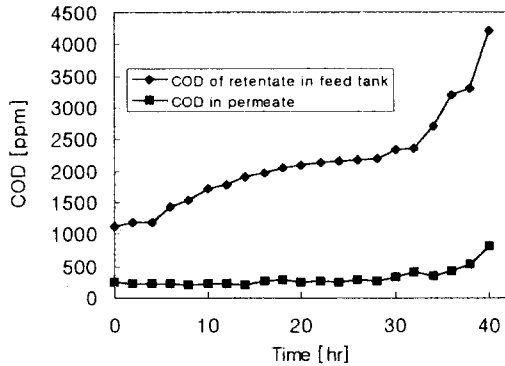


Fig. 5. The qualities of permeate and retentate in the feed tank with the increase of running time.

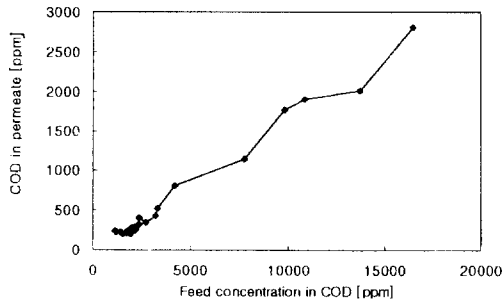


Fig. 6. The effect of feed concentration on the quality of permeate.

Feed조 농축수의 농도에 대한 투과수의  $COD_{\lambda_{in}}$  값을 Fig. 6에 나타내었다.

Feed조의  $COD_{\lambda_{in}}$  값이 3,000 ppm 이상부터 투과수의 수질이 500 ppm 이상으로 악화되어 급격한 상승을 보여주고 있다. 농축의 기본 목적이 양질의 투과수를 재활용하여 폐수발생량을 줄이는 것이므로 농축가동 전에 원폐수의 최대부하를 설정해야 된다. 따라서 본 설비는 원폐수의  $COD_{\lambda_{in}}$  값이 1,000~2,000 ppm 범위가 적당하다고 사료된다.

다음 Fig. 7은 feed 용액의  $COD_{\lambda_{in}}$  부하에 대한  $COD_{\lambda_{in}}$  제거율을 나타낸 것이다.

Feed의  $COD_{\lambda_{in}}$  값이 1,120~16,480 ppm 범위에서 제거율이  $83 \pm 5\%$ 로 거의 변화가 없는 안정한 상태를 보여주고 있다. 이는 약 20,000 ppm의 EDIR 폐수도 본 설비로 처리하면  $COD_{\lambda_{in}}$  부하를 80% 정도 경감시킬 수 있다는 것을 의미한다.

EDIR 폐수의 각 구성성분별로 분리특성을 살펴보면 다음과 같다.

Fig. 8은 VCF 즉 농축배수에 따른 투과수와 feed조

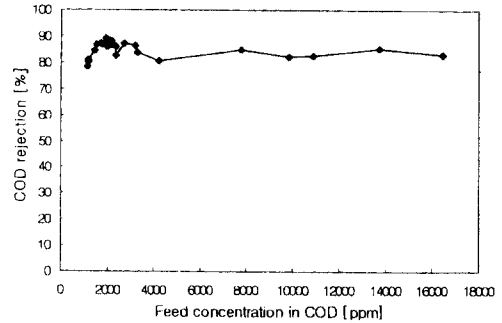


Fig. 7. The effect of feed concentration on the solute rejection for RO system.

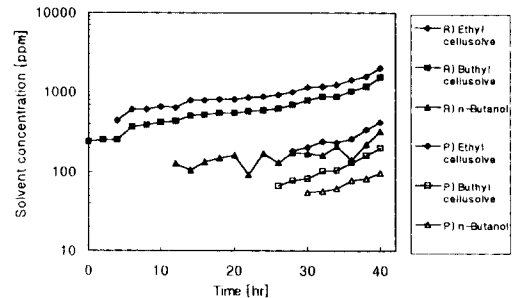


Fig. 8. Solvent concentrations of permeate and retentate in the feed tank with the increase of running time.

의 성분별 농도는 GC로 측정하였으며 표준물질을 기준으로 검량 (calibration)을 한 중량비 (weight ratio)로 데이터를 나타내었다.

Fig. 8 범례중 R은 농축수를 P는 투과수를 각각 나타낸다. 초기 원폐수의 조성은 표 5에서 예측한 바와 거의 일치한 수백ppm 수준이었으나 그 함유량의 크기는 ethyl cellulose, buthyl cellulose 그리고 n-butanol 순으로 나타나 n-butanol이 buthyl cellulose보다 적게 나타났다. 이로 보아 통액과정에서 n-butanol의 확산속도가 더 클 것으로 사료된다. VCF 값이 2 이하에서는 투과수에 함유된 용제가 거의 검출되지 않는 정도의 상당히 깨끗한 수질을 보이고 있으며 점차 농축배수를 5배까지 증가시킴에 따라서 농축수와 투과수의 성분별 농도가 점진적인 증가를 보여주고 있다.

다음 Fig. 9는 feed중의 용제 성분별로 농도증가에 따른 각 용제의 제거율을 나타낸 것이다.

Feed 농도가 수백ppm까지는 용제들이 거의 전부가 제거되고 있으며 그 이후는 ethyl cellulose와 butyl



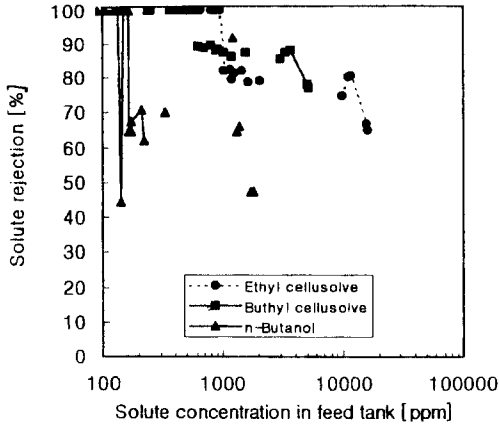


Fig. 9. Effect of feed concentration on the solute rejection.

cellusolve는 제거율이 완만하게 감소하나 n-butanol은 제거율도 낮을 뿐 아니라 불안정한 등락을 보여주고 있다. 이는 전자의 두 용제는 같은 cellusolve의 유도체로 분자량 차이만 있어서 막의 재질인 polyamide에 대한 선택투과성이 비슷한 것으로 추측되며 n-butanol의 낮고 불안정한 제거율은 용액확산모델에 의하여 n-butanol이 cellusolve보다 큰 확산계수를 갖는 것이 영향을 미칠 수 있는 것으로 추정된다. 고농도 영역인 5배 농축시 ethyl cellulose, butyl cellulose 그리고 n-butanol의 배제율은 79, 87 그리고 70%로 각각 나타났다. 이는 COD로 나타낸 총체적인 부하의 경감 83 ±5%와도 거의 비슷한 수준을 유지하고 있음을 확인할 수 있었다.

### 5. 결 론

알루미늄 전착도로 회수장치에 역삼투(R/O)를 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

고가의 알루미늄 전착도료중 용제를 약 80% 이상 회수하여 재활용할 수 있고, 환경오염의 근원인 용제에 의한 BOD와 COD 기타 불순물을 제거함과 동시에 수세수로부터의 용액의 유출이 없어지게 되며, 외부로부터 수세수의 보급이 필요 없게 되어 공업용수의 사용을 현저히 절감할 수 있으며, 또한 이로 인한 폐수

처리비도 감소되어 전체 생산원가를 줄여줌으로써 상당한 이익을 가져오게 된다.

- (1) 용제회수율은 80% 이상으로 재사용이 가능하였다.
- (2) 3일 주기 회분식 조업에서 5배 농축한 경우 투과수의 안정적 유속이 유지되었으며, 그 수질은 COD<sub>Mn</sub> 300ppm 수준으로 도료정제장치에 순수 대신 사용할 수 있었다. 이로 인하여 폐수 처리량을 80% 감소시킬 수 있었다.
- (3) 전착도료의 용제성분인 ethyl cellulose, butyl cellulose 그리고 n-butanol의 polyamide 막에 의한 제거율은 feed 농도의 증가에 따라 감소하였는데 5배 농축시 각각 79, 87 그리고 70%로 나타났다.
- (4) 본 역삼투압공정을 전착폐수처리에 적용하면 유효성분 회수뿐만 아니라 투과수도 세정수로 사용할 수 있어 거의 무방류조업이 가능하리라 사료된다.

### 참 고 문 헌

1. B. R. Breslau, A. J. Testa, B. A. Milnes, and G. Medjanis, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 109-127 (1980).
2. S. Koga, and K. Ushikoshi, *Desalination*, **54**, 3 (1977).
3. R. Rautenbach and R. Albrecht, "Membrane Processes", In Special Applications of Pressure-driven Membrane Processes, 273-332, John Wiley & Sons, NY, NY (1989).
4. A. Ghabris, M. Abdel-Jawad, and G. Tragardh, *Desalination*, **75**, 213 (1989).
5. U. Merten, "In Desalination by Reverse Osmosis", 15-54, M.I.T. Press, Cambridge, MA. (1966).
6. Filmtec Corporation, ROSA (Reverse Osmosis Separation Analysis) program, 2.0 version (1993).
7. W. F. Blatt, "Principles and practice of ultrafiltration", In Membrane Separation Processes, ed. P. Meares, Chap. 3, 81-120, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1976).
8. K. Isamu, *Desalination*, **56**, 137 (1985).